



IT 03/555

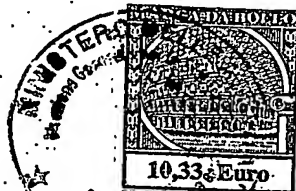
#2

Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2



Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:

Invenzione Industriale

RM2002 A 000513

REC'D 11 NOV 2003

WIPO

PCT

*Si dichiara che l'unita' copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

03 SET. 2003

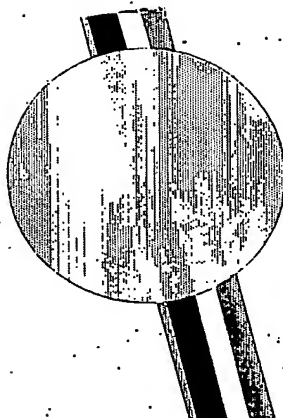
Roma, il

Best Available Copy

IL DIRIGENTE

Elena Marinelli

Sig.ra E. MARINELLI



AL MINISTERO DELLE ATTIVITA' PRODUTTIVE

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITA' AL PUBBLICO

MODULO

A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione Ente per le nuove tecnologie, l'energia e l'ambiente (ENERGIA - V.V.V.)
 Residenza Roma (Italia) I codice 00985801000
 2) Denominazione _____
 Residenza _____ codice _____

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome e nome de Benedetti Fabrizio ed altri cod. fiscale _____
 denominazione studio di appartenenza SOCIETA' ITALIANA BREVETTI S.p.A.
 via Piazza di Pietra n. 39 città ROMA cap 00186 (prov) RM

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

via _____ n. _____ città _____ cap _____ (prov) _____
 classe proposta (sez/cl/scd) _____ gruppo/sottogruppo _____/_____

D. TITOLO

"Metodo di preparazione di materiali organici luminescenti stabilizzati per trattamento termico e materiali così ottenuti".

ANTICIPATA ACCESSIBILITA' AL PUBBLICO: SI ☐ NO ☒

SE ISTANZA: DATA ____/____/____

N. PROTOCOLLO

INVENTORI DESIGNATI cognome nome

1) BALDACCHINI Giuseppe 3) BALDACCHINI Tommaso
 2) PACE Angelo 4) PODE Ramchandra Balaji

F. PRIORITA'

nazione o organizzazione	tipo di priorità	numero di domanda	data di deposito	allegato S/R
1) _____	_____	_____	____/____/____	_____
2) _____	_____	_____	____/____/____	_____

SCIOGLIMENTO RISERVE

Data _____ N° Protocollo _____

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICRORGANISMI, denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

lettera d'incarico segue

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc.	N. es.	PROV	n. pag.	n. tav.	contenuto
Doc. 1)	2	PROV	32		riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)
Doc. 2)	2	PROV		07	disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)
Doc. 3)	0	RIS			lettera d'incarico
Doc. 4)	0	RIS			designazione inventore
Doc. 5)	0	RIS			documenti di priorità con traduzione in italiano
Doc. 6)	0	RIS			autorizzazione o atto di cessione
Doc. 7)	0				nominativo completo del richiedente

8) attestati di versamento, totale Euro duecentonovantuno/80

obbligatorio

COMPILATO IL 10/10/2002

FIRMA DEL (I) RICHIEDENTE (I)

CONTINUA (SI/NO) NO

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA (SI/NO) SI

CAMERA DI COMMERCIO INDUSTRIA ARTIGIANATO E AGRICOLTURA DI

RM 2002 A 000513 ROMA

codice 58

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

Reg. A

L'anno duemiladue, il giorno dieci

del mese di ottobre

Il (I) richiedente (I) sopraindicato (I) ha (hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di n. _____

00 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto

ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

IL DEPOSITANTE



L'UFFICIALE ROGANTE

L'Ufficiale Rogante

Simona Alberti

SIB BI3305R

C-02/13

Descrizione dell'invenzione industriale dal titolo:
"METODO DI PREPARAZIONE DI MATERIALI ORGANICI
LUMINESCENTI STABILIZZATI PER TRATTAMENTO TERMICO E
MATERIALI COSI' OTTENUTI"

a nome di Ente per le nuove tecnologie, l'energia e
l'ambiente (ENEA)
di Roma (Italia)

DESCRIZIONE

Campo tecnico dell'invenzione

La presente invenzione riguarda metodi di
preparazione di materiali organici luminescenti
stabilizzati, metodi di stabilizzazione della
luminescenza di sostanze organiche, materiali
ottenuti attraverso detti metodi e dispositivi
(OLEDs o Organic Light Emitting Devices) ed
articoli comprendenti tali materiali.

Stato della tecnica anteriore

Negli ultimi dieci anni i composti organici si
sono imposti all'attenzione della comunità
scientifica e tecnologica come materiali luminosi
con efficienze paragonabili a quelle dei ben noti
materiali inorganici, come i semiconduttori ed i



solidi isolanti utilizzati fino ad oggi per la preparazione di LEDs (Light Emitting Diodes). In particolare, essi sono stati utilizzati nel campo dell'elettroluminescenza, emissione indotta dal passaggio di una corrente elettrica, con risultati di tale portata che oggi molti dispositivi optoelettronici sono stati realizzati con questi materiali invece dei soliti diodi semiconduttori (J. R. Sheats, H. Antoniadis, M. Hueschen, W. Leonard. J. Miller, R. Moon, D. Roitman, and A. Stoking, Science, 273, 884-888 (1996); M. J. Felton, Today's Chemist at Work, 31-34, November 2001). La ragione di questo successo risiede nel fatto che i materiali organici, oltre a possedere un'alta efficienza luminosa, un requisito fondamentale per tutti i materiali luminescenti, richiedono una tecnologia di base molto semplice per la loro preparazione ed il costo del materiale è trascurabile. Questi materiali però, accanto a numerosi pregi presentano alcuni difetti che ne limitano l'uso applicativo. Senza entrare nei dettagli del funzionamento, è ben noto che la loro efficienza luminosa diminuisce nel tempo sia sotto eccitazione elettrica sia a causa degli effetti dovuti all'umidità e all'ossigeno atmosferici (F.

Papadimitrakopoulos, X. -M. Zhang, Synthetic Met. 85, 1221-1224 (1997); M. Schaer, F. Nuesch. D. Berner, W. Leo, and L. Zuppiroli, Adv. Funct. Mater. 11, 116-121 (2001)). Infatti, un dispositivo non protetto nei riguardi dell'atmosfera ha una vita media di 1-10 ore, mentre lo stesso dispositivo opportunamente incapsulato ha una vita media di circa 5000 ore. Questa durata, che in qualche caso è stata superata di un fattore 2 o 3, non è però considerata ancora sufficiente per giustificare un generalizzato utilizzo applicativo di tali molecole (M. J. Felton et al supra). Inoltre è bene ricordare che qualsiasi tipo d'incapsulamento non può assicurare una chiusura perfetta del dispositivo per un tempo arbitrariamente lungo, ed inoltre non può evitare un lento ma inesorabile processo di degassamento interno.

Un metodo di stabilizzazione di sostanze organiche luminescenti è descritto nella domanda di brevetto internazionale PCT/IT02/00504 a nome ENEA. Tale metodo anteriore prevede l'impiego di composti di natura fenolica che impediscano la degradazione dei materiali organici luminescenti e ne prolunghino la durata della luminescenza. Benché

tale metodo anteriore già permetta di ottenere un considerevole miglioramento dell'efficienza luminosa, resta tuttavia la necessità di disporre di materiali caratterizzati da una emivita (tempo di dimezzamento della efficienza luminosa) ancora più lunga e che permettano un'applicazione pratica generalizzata.

Scopo della presente invenzione è quindi quello di soddisfare tale necessità.

In particolare, scopo dell'invenzione è di produrre materiali capaci d'emissione luminosa con alta efficienza ed aventi emivita più lunga dei materiali dell'arte anteriore.

Sommario dell'invenzione

L'invenzione si basa sull'inattesa scoperta che la luminescenza di particolari sostanze organiche può essere efficacemente incrementata e stabilizzata attraverso trattamento termico (annealling) in atmosfera umida ed in condizioni sperimentali controllate.

In particolare, il metodo secondo l'invenzione permette d'aumentare fortemente il potere emissivo di sostanze organiche depositate in film sottile su un supporto solido. Tale aumentata efficienza è la somma di due effetti vantaggiosi e del tutto



inattesi, che sono specificamente: un aumento immediato netto dell'intensità d'emissione luminosa del film, anche quando questo sia di fresca preparazione e quindi di luminescenza già buona, ed ancora più significativamente, un mantenimento quasi costante su valori massimali dell'intensità d'emissione per almeno 500 ore in assenza d'ogni forma di protezione: risultato mai osservato precedentemente.

Oggetto principale dell'invenzione è quindi un metodo di preparazione di materiale organico capace d'emissione luminosa comprendente le fasi di deposito di un film sottile di sostanza organica luminescente su un supporto solido inerte, quindi di trattamento termico (annealing) della sostanza in atmosfera umidificata ad una temperatura e per periodi di tempo idonei, e ritorno a temperatura ambiente della sostanza così trattata nel minimo tempo possibile, in ogni caso non superiore a 5 minuti in atmosfera umidificata. Il trattamento termico è condotto ad una temperatura compresa tra 125°C e 175°C in atmosfera d'aria, ossigeno, azoto o qualsiasi altro gas o loro miscela contenente alti livelli di umidità. La sostanza organica utilizzata è vantaggiosamente una sostanza

fluorescente del tipo Alq3 o suoi derivati o sostanze equivalenti da sole o in miscela.

Un secondo oggetto dell'invenzione è un metodo per stabilizzare la luminescenza di sostanze capaci d'emissione luminosa, comprendente la fase di trattamento termico (annealing) della sostanza in atmosfera umidificata ad una temperatura e per periodi di tempo idonei, e ritorno a temperatura ambiente della sostanza così trattata nel minimo tempo possibile, in ogni caso non superiore a 5 minuti, in atmosfera umidificata.

Ulteriore oggetto dell'invenzione sono i metodi di preparazione e di stabilizzazione visti sopra comprendenti ulteriori forme di stabilizzazione della luminescenza, quali l'uso di sostanze fenoliche in miscela con le sostanze organiche luminescenti.

Altri oggetti dell'invenzione sono i materiali organici ottenuti attraverso il metodo descritto, aventi luminescenza stabilizzata, films composti da detti materiali su supporto inerte, dispositivi integranti tali films ed eventualmente incapsulati in sistemi impermeabili all'umidità o ai gas esterni.

Altri oggetti dell'invenzione saranno evidenti alla luce della descrizione dettagliata.

Breve descrizione delle figure:

Tutte le figure riproducono grafici in cui l'intensità normalizzata dell'emissione luminosa (asse delle y) è rappresentata in funzione del tempo (asse x).

Figura 1. La figura illustra la fotoluminescenza a temperatura ambiente di due film d'Alq3 è controllata per 500 ore in aria (cerchi neri) ed in cappa anidra (cerchi chiari) dopo il processo d'evaporazione. Il campione alq60 è spesso 140 nm.

Figura 2. La figura illustra la fotoluminescenza a temperatura ambiente di tre film di Alq3 riscaldati (annealing) per 10 minuti in aria, ossigeno e azoto alle temperature indicate. All'inizio delle misure i campioni alq35 e alq41 erano spessi 30 e 130 nm, rispettivamente.

Figura 3. La figura illustra la fotoluminescenza a temperatura ambiente di tre film di Alq3 riscaldati (annealing) per 10 minuti in aria, ossigeno e azoto umidificati facendoli gorgogliare in acqua, alle temperature indicate. All'inizio delle misure i campioni alq52 erano spessi 110 nm.

Figura 4. La figura illustra la fotoluminescenza a temperatura ambiente di un film di Alq3 misurata per 500 ore dopo il riscaldamento (annealing) in atmosfera umida per 20 minuti a 150 °C. Il punto 1 corrisponde al valore relativo dell'emissione subito prima del riscaldamento. Il film prima del trattamento era spesso 40 nm.

Figura 5. La figura illustra la fotoluminescenza a temperatura ambiente di un film di Alq3 misurata per 500 ore dopo il processo di evaporazione. Il campione alq61 è spesso 45 nm.

Figura 6. La figura illustra la fotoluminescenza a temperatura ambiente del campione alq55 misurata per le prime 6 ore dopo il riscaldamento (annealing) in atmosfera umida per 20 minuti a 150 °C. Il punto 1 corrisponde al valore relativo della emissione subito prima del riscaldamento. Il campione alq55 prima del trattamento era spesso 40 nm.

Figura 7. La figura illustra la fotoluminescenza a temperatura ambiente di un film di Alq3 misurata per le prime 6 ore dopo il processo di evaporazione. Il campione alq61 è spesso 45 nm.

Descrizione dettagliata

L'invenzione, in una sua prima forma di

realizzazione consiste in un metodo di preparazione di materiale organico, depositato in forma film sottile, capace di emissione luminosa avente un alto potere emissivo stabilizzato nel tempo. Una seconda forma di realizzazione consiste in un metodo di stabilizzazione della luminescenza di un materiale organico precedentemente depositato in forma di film sottile su un supporto inerte. Un'ulteriore forma di realizzazione consiste in un metodo di rigenerazione di un film di materiale organico luminescente che a causa dell'esposizione ad agenti disattivanti presenti un'emissione luminosa troppo bassa per un'applicazione pratica. Le sostanze organiche capaci di emissione luminosa in accordo con la presente domanda sono sostanze fotoluminescenti, elettroluminescenti o chemoluminescenti. Specificamente sono metallo chelati del tipo $M(QO)_n$, dove M è il metallo, QO è l'idrossichinolina ed n è uguale allo stato d'ossidazione del metallo M. Nella forma preferita di realizzazione dell'invenzione, la sostanza luminescente è la tris-(8-idrossichinolina)-alluminio (Alq_3), i suoi derivati quali il fenossido di bis-(8-idrossichinolina)-alluminio (Alq_2-OPh), il complesso 5,10,15,20-tetrafenil-



21H,23H-porfine/Alq3 (TPP)/Alq3, o sostanze funzionalmente equivalenti. Alternativamente, la sostanza organica capace di emissione è sostituita da una miscela di due o più delle sostanze sopra menzionate, o da miscela comprendente sostanze addizionali in grado di modulare il colore o altri aspetti dell'emissione.. Esempi di tali sostanze sono tetracene, antracene, carbazolo, rubrene, TBD, PKV, DMC, α -6T, Er(TTA)3(phen).

Tali miscele possono inoltre comprendere sostanze stabilizzanti antiossidanti d'origine fenolica che non possiedano bande d'assorbimento della stessa regione d'emissione delle sostanze organiche luminescenti. Esempi di tali sostanze fenoliche sono: fenolo, vanillina, L-tirosina, BHA, idrossi- toluenebutilato (BHT), vitamina E, propil gallato, 2,4,6-tri-t-butilfenolo, idrossitirosolo, acido caffeico. Le sostanze sopra menzionate o loro miscele sono utilizzate per la preparazione di sottili film luminescenti depositati su supporti solidi opportuni. Il metodo di deposizione è ben noto all'esperto del settore e consiste in un processo d'evaporazione/sublimazione termica sottovuoto delle sostanze pure o di loro miscela in forma di polvere. Il processo d'evaporazione è

eseguito in crogioli di molibdeno sovrastati dai substrati solidi mantenuti a temperatura ambiente. I vapori della sostanza o miscela organica condensano su detti substrati formando film di materiale luminescente aventi spessore da 10 a 150 nm, preferibilmente sotto i 100 nm. Il materiale depositato in forma di film ed ottenuto col metodo visto sopra presenta, in particolar modo quando non contenga stabilizzanti fenolici, un'alta sensibilità agli agenti atmosferici. La luminescenza di questi films mantenuti in atmosfera d'aria o altro gas contenente normali percentuali d'umidità decade rapidamente e progressivamente con un'emivita di poche ore, come illustrato in Figura 1. Inoltre, la cinetica di decadimento dell'emissione luminescente è fortemente influenzata dalla temperatura. Un trattamento termico di 10 minuti in atmosfera d'aria contenente normali percentuali di umidità, vale a dire circa 50%, provoca disattivazione totale della luminescenza già al di sotto della temperatura di 250°C come illustrato in figura 2. La figura mostra in un grafico semi-logaritmico gli andamenti della fotoluminescenza per tre film in aria, ossigeno anidro ed azoto anidro, misurata dopo ciascun

trattamento termico a temperatura crescente fino a 250 °C. Mentre l'ossigeno e l'azoto anidri non sembrano avere effetti consistenti, anche se il primo attenua maggiormente la luminescenza, l'aria che contiene circa il 50% d'umidità azzerava completamente le capacità emissive del film, mentre lo stesso film è distrutto fisicamente.

In accordo con l'invenzione, i films luminescenti ottenuti come sopra descritto possono essere stoccati in ambiente anidro per periodi anche di un anno, o sottoposti immediatamente dopo loro produzione, ed eventualmente dopo misurazione del loro potere luminescente, a trattamento termico successivo. Tale trattamento, detto annealing, è condotto in atmosfera umida, contenente più del 50% d'umidità, preferibilmente sopra 60%, 70% o 80%, ed ancor meglio in atmosfera satura d'umidità. Il livello ottimale d'umidità è ottenuto per passaggio o gorgogliamento dell'aria o altro gas direttamente in un bagno d'acqua. L'aria può essere sostituita in parte o completamente da ossigeno puro, azoto puro o altro gas o loro miscele purché sufficientemente umidificati.

Il trattamento termico è eseguito con qualsiasi mezzo di riscaldamento che permetta il

controllo della temperatura quale un forno termoregolato munito di accesso per l'introduzione dell'appropriata atmosfera. Alcuni minuti di riscaldamento, per esempio da 5 a 30, ma preferibilmente circa 10 minuti, sono sufficienti per il completamento della fase d'annealing.

I dati sperimentali riportati nella presente domanda hanno inaspettatamente dimostrato che, mentre un trattamento termico di soli 10 minuti a temperatura crescente in atmosfera a bassa percentuale d'umidità (e.g. 50%) provoca il decadimento totale della luminescenza (figura 2), lo stesso trattamento in atmosfera ricca d'umidità provoca, entro certi limiti di temperatura, un incremento drammatico dell'intensità d'emissione luminescente (fino al 70%) seguito, per un aumento ulteriore della temperatura, da decadimento veloce e totale della stessa (figura 3). Per questo motivo, la temperatura di annealing deve essere, per ogni materiale luminescente utilizzato, tale da produrre il suddetto incremento dell'intensità d'emissione senza tuttavia oltrepassare la soglia che risulta nella successiva disattivazione della luminescenza. Dati sperimentali hanno dimostrato che quando il materiale luminescente sia o contenga



prevalentemente la molecola Alq3 tale temperatura dovrà mantenersi nell'intervallo di $150^{\circ} \pm 30^{\circ}\text{C}$, preferibilmente da 140° a 170°C .

Dopo la fase di annealing, i film di materiale fluorescente così trattati sono mantenuti nella stessa atmosfera umida per un periodo di tempo sufficiente a riportarli a temperatura ambiente, in genere qualche minuto, tuttavia non più di cinque. I dati sperimentali riportati negli esempi dimostrano non solo che il mantenimento in aria umida non altera in nulla l'entità dell'emissione, ma addirittura che la luminescenza resta stabilizzata sui livelli ottimali raggiunti durante la fase di annealing per più di 500 ore, come illustrato dalle figure 4 e 6. Il mantenimento alle stesse condizioni sperimentali di films non trattati termicamente dopo la loro produzione, provoca al contrario, disattivazione immediata fino a livelli di emissione praticamente inutilizzabili, come illustrato dalle figure 5 e 7.

Da quanto è dato a conoscere da studi precedenti, non è possibile al momento dare una spiegazione a tutti i risultati riportati nelle Figure 2 e 3. Per esempio, la diminuzione della luminescenza può essere attribuita all'azione

dell'acqua che reagisce con Alq3 per produrre 8-Hq, 8-idrossichinolina, un prodotto più volatile di Alq3 che evapora violentemente distruggendo l'intero film. Così come non è possibile dare una spiegazione all'aumento dell'intensità di emissione prima del suo improvviso calo. Pur senza voler legare l'invenzione a teorie limitative, si ritiene che questo fenomeno possa essere dovuto alla presenza dell'acqua che entra in un processo chimico-fisico nuovo. Il fatto che contemporaneamente si siano osservate delle variazioni della forma della banda d'emissione di Alq3, suggerisce la possibile formazione di una nuova fase conformazionale, probabilmente un diverso ordine cristallino del film originalmente amorfo o quasi amorfo.

I film di materiale luminescente stabilizzato ottenuti come sopra descritto sono utilizzati per la preparazione di dispositivi, detti OLEDs, capaci di emettere luce quando siano opportunamente eccitati, per esempio per passaggio di corrente elettrica.

Lo schema di un tipico dispositivo OLED è descritto per esempio nella precedente domanda Internazionale PCT/IT02/00504 o in letteratura.

Tale schema prevede una struttura stratificata comprendente il supporto, uno strato contenente l'anodo, uno strato che trasporta facilmente le buche, (indicato anche come HTL), uno strato luminescente (indicato anche LL), uno strato che trasporta facilmente gli elettroni (indicato anche ETL) ed uno strato contenente il catodo. Ogni variazione di organizzazione nella struttura del dispositivo è compresa nella presente invenzione, nella misura in cui lo strato luminescente sia in accordo con l'invenzione stessa.

Opzionalmente i dispositivi luminescenti possono essere incapsulati in sistemi impermeabili all'atmosfera esterna capaci di isolare il materiale luminescente dal contatto con agenti atmosferici.

L'invenzione è di seguito descritta a mezzo d'esempi che non hanno scopo limitativo dell'invenzione.

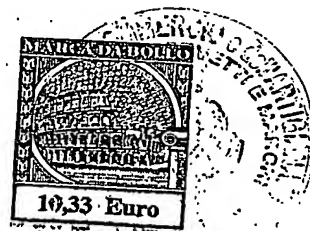
Esempi 1 a 7

Diversi campioni di films luminescenti sono stati prodotti per evaporazione/sublimazione sotto vuoto della sostanza Alq_3 e successivamente trattati in accordo con la presente invenzione. In questo caso si è scelto di lavorare su dispositivi

costituiti dal solo strato di materiale luminescente depositato su supporto o al massimo da due strati dei quali il secondo ha funzione protettiva. I campioni realizzati per questo studio sono riportati in Tabella 1.

TABELLA 1

ESEMPI	Spessore (nm)	Data di evaporazione	Mantenimento del campione nel frattempo	Data di annealing e atmosfera
Esempio 1: alq35	30	10.01.2001	essiccatore	Ossigeno 04.01.2002
Esempio 2: alq41	130	12.02.2001	essiccatore	Aria 22.12.2001
=	=	=	=	Azoto 24.12.2001
Esempio 3: alq52	110	10.01.2002	essiccatore	Aria umida 12.01.2002
=	=	=	=	Azoto umido 15.01.2002
=	=	=	=	Ossigeno umido 17.01.2002
Esempio 4: alq55	40	19.01.2002	essiccatore	Aria umida 29.01.2002
Esempio 5: alq60	140	05.04.2002	nessuno	05.04.2002
Esempio 6: alq61	45	10.04.2002	nessuno	10.04.2002



La sostanza Alq3 utilizzata negli esempi è tanto d'origine commerciale (Aldrich), che di fresca sintesi attraverso metodi noti.

Per la preparazione dei films sono stati utilizzati supporti microscopici in vetro pretrattati in bagno sgrassante con ultrasuoni e successivamente con soluzioni di tensioattivi, acidi, potassio bicromato ed alcoli in fasi successive alternate a risciacqui in acqua bidistillata e quindi essiccati in flusso d'azoto. La deposizione in film della sostanza fluorescente è stata eseguita per evaporazione sotto vuoto ($1,6 \times 10^{-6}$ Torr) operando in crogioli di molibdeno ad una temperatura di circa 150°C , vale a dire sufficiente a provocare evaporazione/sublimazione delle polveri di Alq3, per tempi da circa 10 minuti a qualche ora, mentre il supporto era mantenuto al di sopra del crogiolo ad una distanza di circa 10 cm e a temperatura ambiente. Lo spessore dei films, riportato in tabella 1, può essere opportunamente controllato sia durante la crescita, attraverso il Thickness Monitor Varian model n. 985-7019, che dopo la crescita con il profilometro Tencor Alphastep. Altri strumenti di misurazione sono disponibili sul mercato e noti al tecnico del

settore. I films così preparati sono stati smontati dall'apparato d'evaporazione e conservati in essiccatore a temperatura ambiente ed in atmosfera anidra prima di essere processati in accordo con l'invenzione. La successiva fase di annealing è stata condotta sottoponendo il film per circa 10 minuti a trattamento termico, a circa 150°C, in atmosfera satura di umidità ottenuta introducendo nell'apparato di riscaldamento aria precedentemente passata in un bagno d'acqua. Dopo tale fase di riscaldamento, i films sono stati riportati a temperatura ambiente mantenendoli nella stessa atmosfera satura per meno di 5 minuti.

Le misurazioni ottiche di assorbimento dei film trattati o non trattati in accordo con l'invenzione sono state eseguite con uno spettrofotometro Perkin-Elmer $\lambda 19$. L'emissione luminosa è stata misurata con uno spettrofluorimetro Jobin-Yvon Fluorolog-3 in geometria frontale dove sia l'eccitazione a 395 nm che la luminescenza insistono dalla stessa parte del film sottile con un angolo tra gli assi geometrici di circa 20°. Tutte le misure sono state eseguite in aria senza alcuna protezione permanente del film sottile e a temperatura ambiente, e

ciascuna di essa ha richiesto circa 5 minuti per la sua esecuzione. Con l'esclusione dei tempi di misura e del tempo necessario per smontare il film appena preparato dall'apparato di evaporazione, circa 5 minuti, tutti i film sono stati mantenuti, in attesa di trattamento ulteriore, a temperatura ambiente in una campana anidra. Ciò per escludere ogni formazione di complessi non luminescenti che richiedano qualche ora di esposizione alla atmosfera contenente umidità in condizioni normali di laboratorio.

Gli effetti dell'atmosfera sulla luminescenza di un film non protetto, alq60, sono riportati in Figura 1, sia nel caso di un'atmosfera in un ambiente di laboratorio (cerchi scuri) che nella stessa atmosfera in una cappa anidra (cerchi chiari).

In un secondo esperimento, i films alq41 e alq35 sono stati riscaldati per 10 minuti in atmosfera di ossigeno anidro, azoto anidro ed aria contenente non più del 50% di umidità. I risultati sono riportati in Figura 2. Il riscaldamento al di sopra di 150°C in atmosfera d'aria a bassa umidità provoca la disattivazione veloce e totale dell'emissione luminosa.

Altri tre campioni del film alq52 sono stati sottoposti a trattamento termico in differenti atmosfere sature di umidità (circa 100%), precisamente in aria, ossigeno ed azoto. I risultati sono riportati in Figura 3. L'effetto dell'acqua è drammatico poiché tutti e tre i film sono distrutti completamente a diverse temperature, tutte al di sotto di circa 200 °C. Ma al contrario di quanto riportato in Figura 2, prima del calo irreversibile della luminescenza si osserva ora un aumento consistente della stessa; si noti infatti che la scala delle intensità è logaritmica.

In un ulteriore esperimento, il film alq55 è stato direttamente riscaldato per 10 minuti a 150 °C in atmosfera umida con il risultato di incrementare del 70% la sua intensità di emissione, come ci si aspettava dalle misure riportate in Figura 3. Dopo questo trattamento il campione è stato riportato a temperatura ambiente in aria umida nel minimo tempo possibile e dopo la prima misura di luminescenza mantenuto a temperatura ambiente in aria umida per 20 minuti senza subire alcuna diminuzione dell'emissione e quindi lasciato in aria per 500 ore, cioè circa tre settimane. La Figura 4 mostra l'andamento della fotoluminescenza

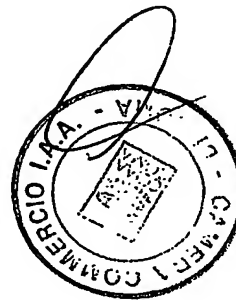


di questo campione, avendo preso come valore 1 il valore iniziale prima del processo di annealing.

A titolo comparativo, un secondo campione, il film alq61, non sottoposto ad alcun processo termico dopo l'evaporazione iniziale, è stato mantenuto in aria come il precedente film alq55 per lo stesso tempo. La Figura 5 riporta l'andamento della sua fotoluminescenza nel tempo. Si osserva immediatamente un drammatico calo di intensità rispetto al precedente campione che ha subito l'annealing in aria umida. Ma ancora più sorprendente è l'andamento della luminescenza dei due campioni posti a confronto nelle prime ore dell'esperimento. Questi andamenti sono evidenziati nelle Figure 6 e 7 che si riferiscono alle prime 6 ore dei campioni alq55 e alq61. Il campione alq55, dopo un incremento dell'intensità luminescente di circa 70%, non mostra alcun calo evidente nel tempo d'esperimento, al contrario del campione alq61, che immediatamente mostra diminuzione significativa dell'emissione. A questo interessante risultato va anche aggiunto che i primi 20 minuti del campione alq55 dopo il processo di annealing sono trascorsi in un'atmosfera umidificata senza subire alcun decadimento, mentre lo stesso procedimento sarebbe

stato disastroso per un film non riscaldato.

Claudio Germinario
Dott. Claudio Germinario
Reg. Albo n° 98984



RM 2002 A 000513

RIVENDICAZIONI

1. Metodo di preparazione di materiale organico luminescente comprendente le fasi di deposito di un film sottile di sostanza organica luminescente su un supporto solido inerte, quindi di trattamento termico (annealing) in atmosfera umidificata della sostanza depositata ed, infine, di ritorno a temperatura ambiente mantenendo la sostanza in atmosfera umidificata.

2. Metodo, secondo la rivendicazione 1, in cui l'atmosfera umidificata è atmosfera d'ossigeno, azoto, aria o loro miscela, contenente almeno 80% d'umidità.

3. Metodo, secondo la rivendicazione 2 in cui il trattamento termico (annealing) è effettuato ad una temperatura compresa tra 125°C e 175°C per un periodo di tempo da 5 a 30 minuti, seguito da ritorno a temperatura ambiente in un tempo non superiore a 5 minuti.

4. Metodo, secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 3, in cui la sostanza organica luminescente è una sostanza fotoluminescente o elettroluminescente selezionata dal gruppo comprendente tris-(8-idrossichinolina)-alluminio (Alq3), fenossido di bis-(8-

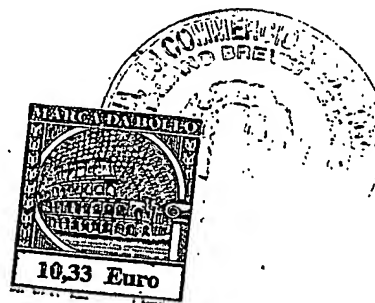
idrossichinolina)-alluminio (Alq2-OPh), complesso 5,10,15,20-tetrafenil-21H, 23H-porfina/Alq3 (TPP)/Alq3, sostanze funzionalmente equivalenti o loro miscele.

5. Metodo, secondo la rivendicazione 4, in cui la sostanza organica luminescente comprende opzionalmente una o più sostanze selezionate dal gruppo tetracene, antracene, carbazolo, rubrene, TBD, PKV, DMC, α -6T o Er(TTA)3(phen).

6. Metodo, secondo la rivendicazione 5, in cui la sostanza organica luminescente o la miscela di sostanze comprende opzionalmente uno o più composti fenolici capaci di stabilizzare la luminescenza selezionati dal gruppo comprendente fenolo, vanillina, L-tirosina, BHA, idrossitoluenebutilato (BHT), vitamina E, propil gallato, 2,4,6-tri-t-butilfenolo, idrossitirosolo, acido caffeico.

7. Metodo, secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 6, in cui il film di sostanza organica luminescente è generato facendo evaporare/sublimare sotto vuoto la sostanza luminescente e facendo depositare i vapori su di un supporto inerte.

8. Metodo, secondo la rivendicazione 7, in



cui il supporto è un supporto piano di vetro, cristallo, materiale plastico o qualsiasi altra sostanza compatibile con l'assorbimento, l'emissione e la rivelazione di luce.

9. Metodo, secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 8, in cui la fase di trattamento termico (annealing) è effettuata da 5 minuti ad 1 anno, preferibilmente 10 giorni, dopo l'evaporazione/sublimazione.

10. Metodo, secondo la rivendicazione 1, in cui la sostanza organica luminescente comprende Alq3, il trattamento termico (annealing) è effettuato a circa 150°C per circa 10 minuti, l'atmosfera umida è aria saturata con acqua e dopo il trattamento termico il film è riportato a temperatura ambiente nella stessa atmosfera in un tempo non superiore a 5 minuti.

11. Metodo di stabilizzazione della luminescenza di una sostanza organica fotoluminescente o elettroluminescente comprendente il trattamento termico (annealing) della sostanza in atmosfera umidificata ed il successivo ritorno a temperatura ambiente della sostanza così trattata in atmosfera umidificata.

12. Metodo, secondo la rivendicazione 11, in

cui l'atmosfera umidificata è atmosfera d'ossigeno, azoto, aria o loro miscela, contenete almeno 80% d'umidità.

13. Metodo, secondo la rivendicazione 12 in cui il trattamento termico (annealing) è effettuato ad una temperatura compresa tra 125°C e 175°C per un periodo di tempo da 5 a 30 minuti, seguito da ritorno a temperatura ambiente in un tempo non superiore a 5 minuti.

14. Metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 11 a 13, in cui la sostanza organica luminescente è una sostanza fotoluminescente o elettroluminescente selezionata dal gruppo comprendente tris-(8-idrossichinolina)-alluminio (Alq3), fenossido di bis-(8-idrossichinolina)-alluminio (Alq2-OPh), complesso 5,10,15,20-tetrafenil-21H,23H-porfina/Alq3 (TPP)/Alq3, sostanze funzionalmente equivalenti o loro miscele.

15. Metodo, secondo la rivendicazione 14, in cui la sostanza organica luminescente comprende opzionalmente una o più sostanze selezionate dal gruppo tetracene, antracene, carbazolo, rubrene, TBD, PKV, DMC, α -6T o Er(TTA)3(phen) .

16. Metodo, secondo la rivendicazione 15, in

cui la sostanza organica luminescente o la miscela di sostanze comprende opzionalmente uno o più composti fenolici stabilizzanti la luminescenza selezionati dal gruppo comprendente fenolo, vanillina, L-tirosina, BHA, idrossitoluenebutilato (BHT), vitamina E, propil gallato, 2,4,6-tri-t-butilfenolo, idrossitirosolo, acido caffeico.

17. Metodo, secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 11 a 16, in cui la sostanza organica luminescente sottoposta a trattamento termico (annealing) è in forma di film depositato su di un supporto inerte.

18. Metodo, secondo la rivendicazione 17, in cui il supporto è un supporto piano di vetro, cristallo, materiale plastico o qualsiasi altra sostanza compatibile con l'assorbimento, l'emissione e la rivelazione di luce.

19. Metodo, secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 11 a 18, in cui la fase di trattamento termico (annealing) è effettuata da 5 minuti ad un anno, preferibilmente 10 giorni, dopo l'evaporazione/sublimazione.

20. Metodo, secondo la rivendicazione 11, in cui la sostanza organica luminescente comprende

Alq3, il trattamento termico (annealing) è effettuato a circa 150°C per circa 10 minuti, l'atmosfera umida è aria saturata con acqua e dopo il trattamento termico, il film è riportato in un tempo non superiore a 5 minuti a temperatura ambiente nella stessa atmosfera.

21. Materiale organico luminescente avente una luminescenza stabilizzata, ottenibile mediante il metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 20.

22. Materiale organico secondo la rivendicazione 21, che si trova in una fase conformazionale diversa da quella della sostanza luminescente di partenza.

23. Film di materiale organico luminescente secondo le rivendicazioni 21 o 22, depositato su di un supporto inerte.

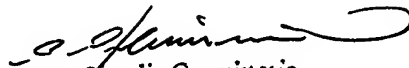
24. Dispositivo capace di emettere luce comprendente il film secondo la rivendicazione 23.

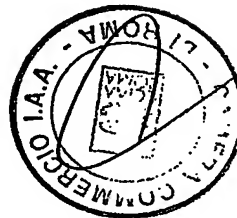
25. Sistema sigillato resistente agli agenti atmosferici comprendente il dispositivo secondo la rivendicazione 24 in atmosfera inerte.

27. Uso di dispositivi o di sistemi, secondo le rivendicazione 24 o 25, per la preparazione d'articoli elettroottici.



p.p. Ente per le nuove tecnologie, l'energia e
l'ambiente (ENEA)


Dott. Claudio Gennitario
(scr. Albo n° 939 B)



S.I.B.
ROMA

RM 2002 A 000513

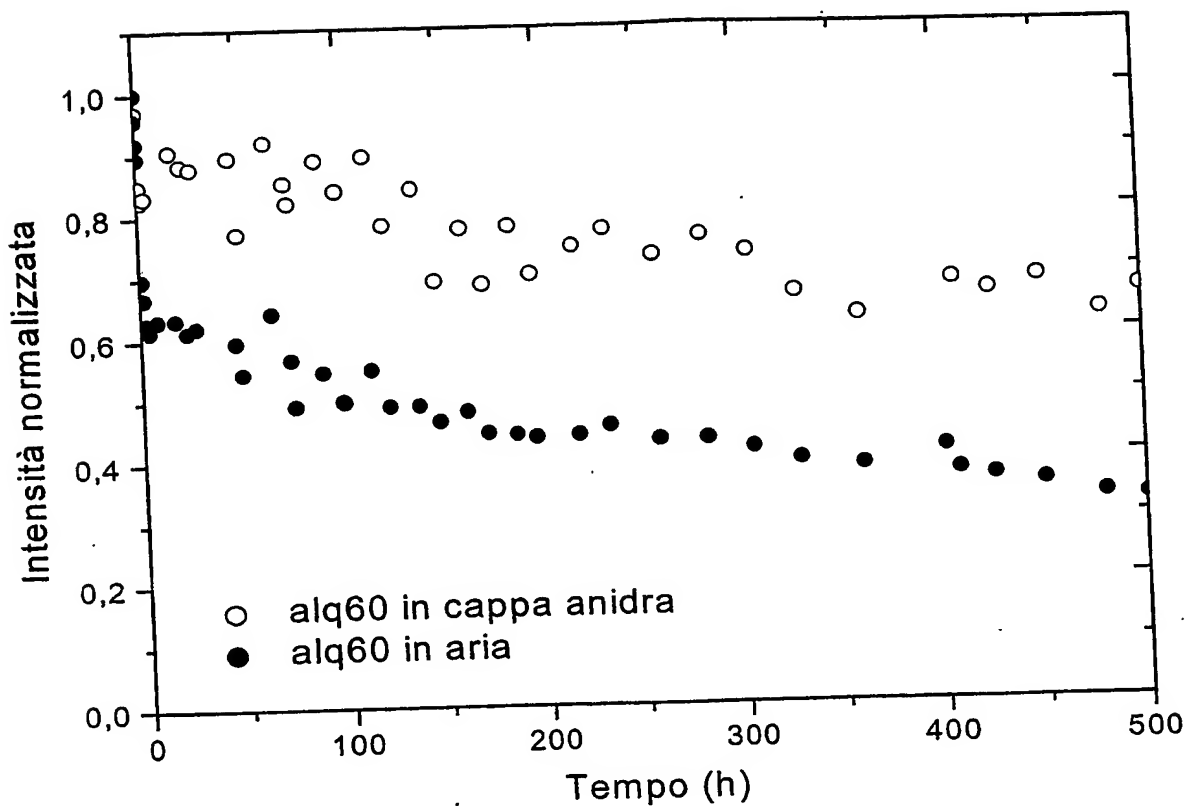


FIGURA 1



C. Germinario
Dott. Claudio Germinario
Iscr. Albo n° 989 B

RM 2002 A 0005 13

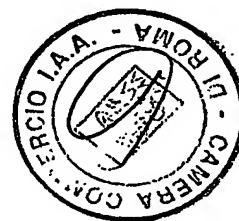
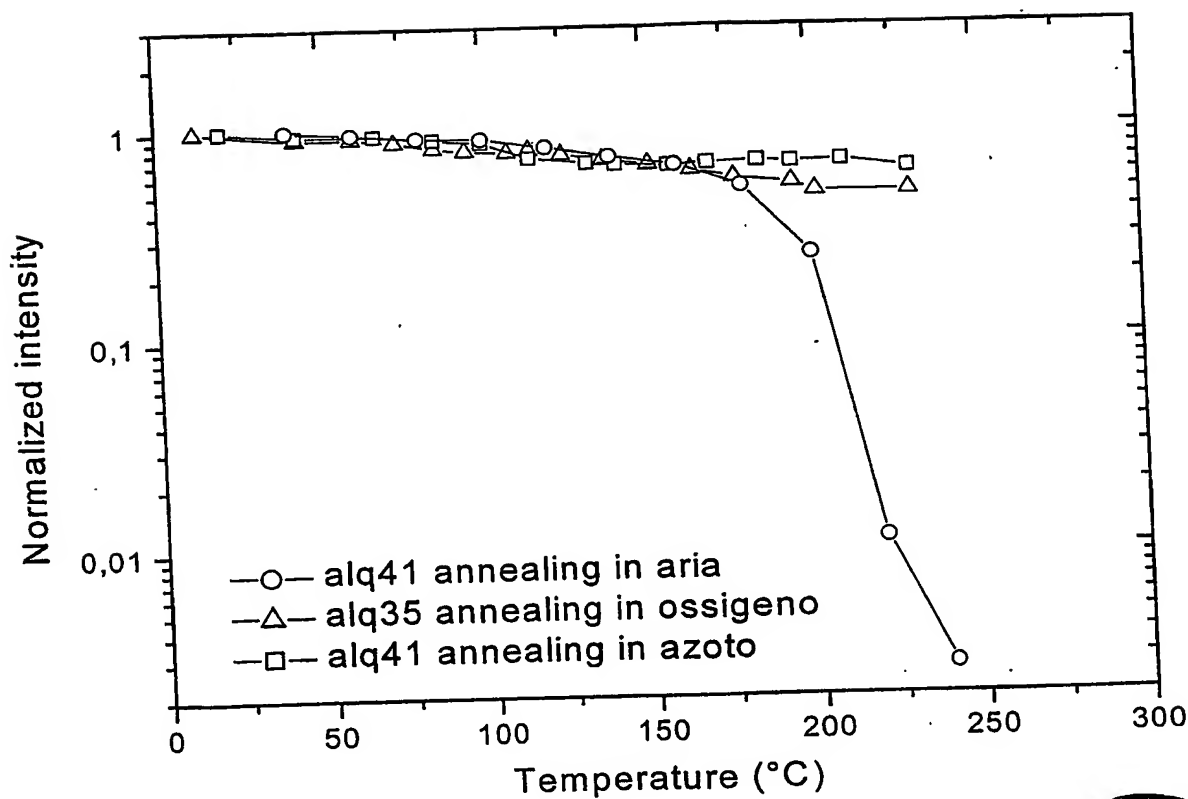


FIGURA 2

C. Geminio
Dott. Claudio Geminio
Iscr. Albo n° 98941

RM 2002 A 0005 13¹

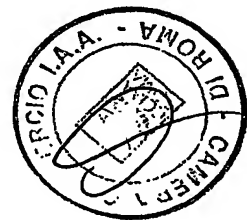
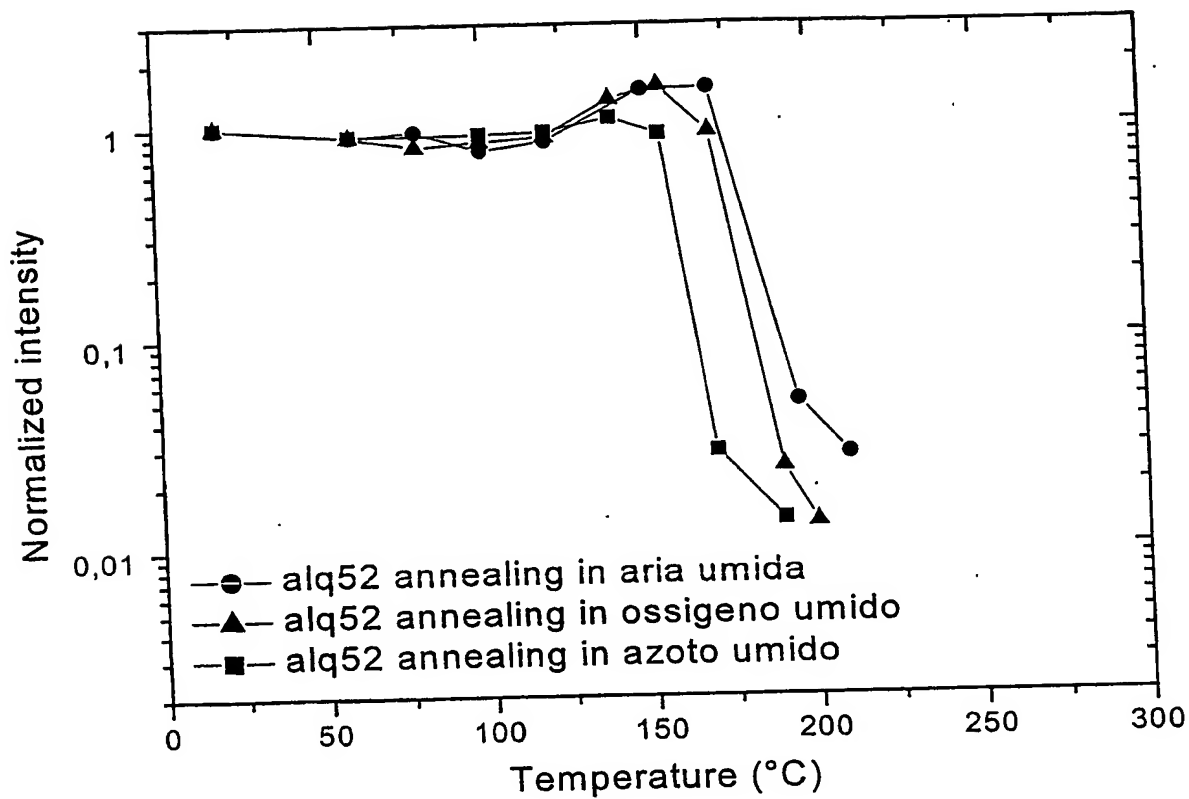


FIGURA 3

C. Germinario
Dott. Claudio Germinario
(Iscr. Albo n° 98984)

RM 2002 A 0005 13'

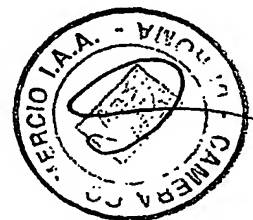
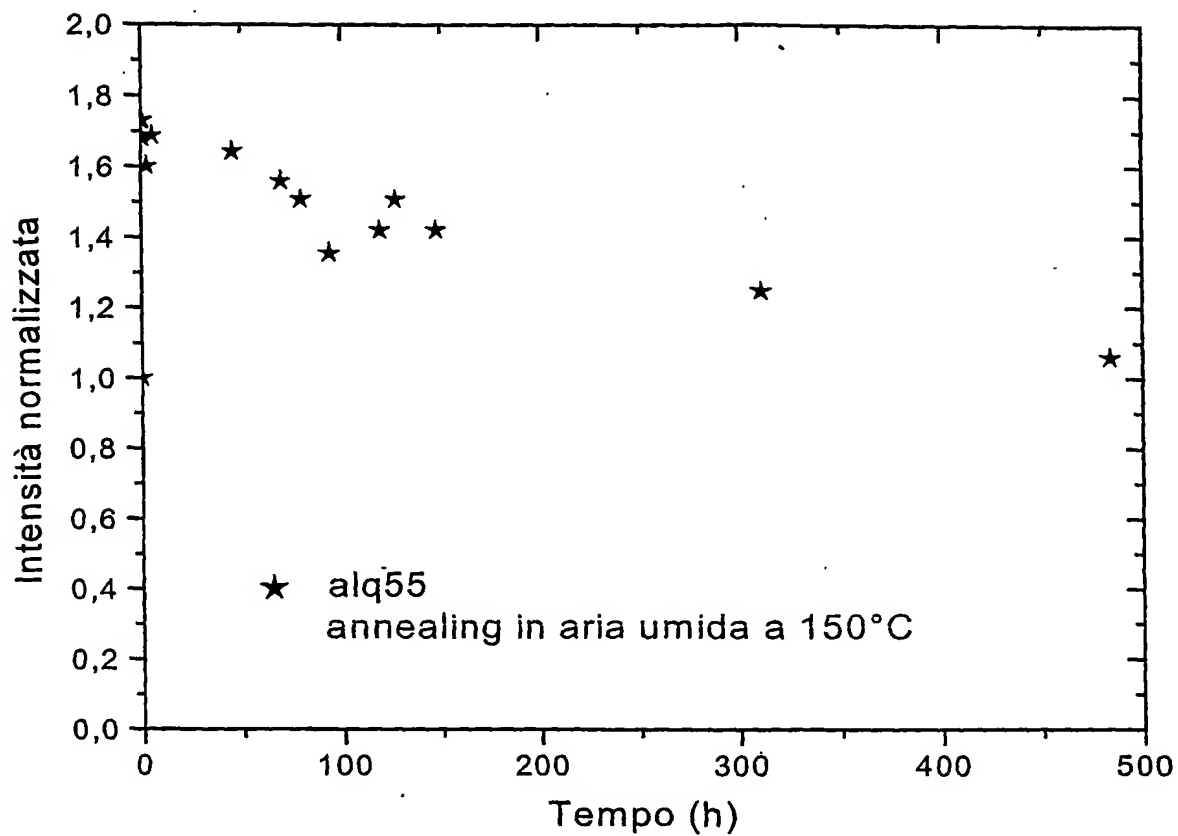


FIGURA 4

C. Germinario
Dott. Claudio Germinario
(Isr. Albo n° 9898)

IRM 2002 A 000513

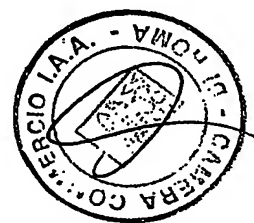
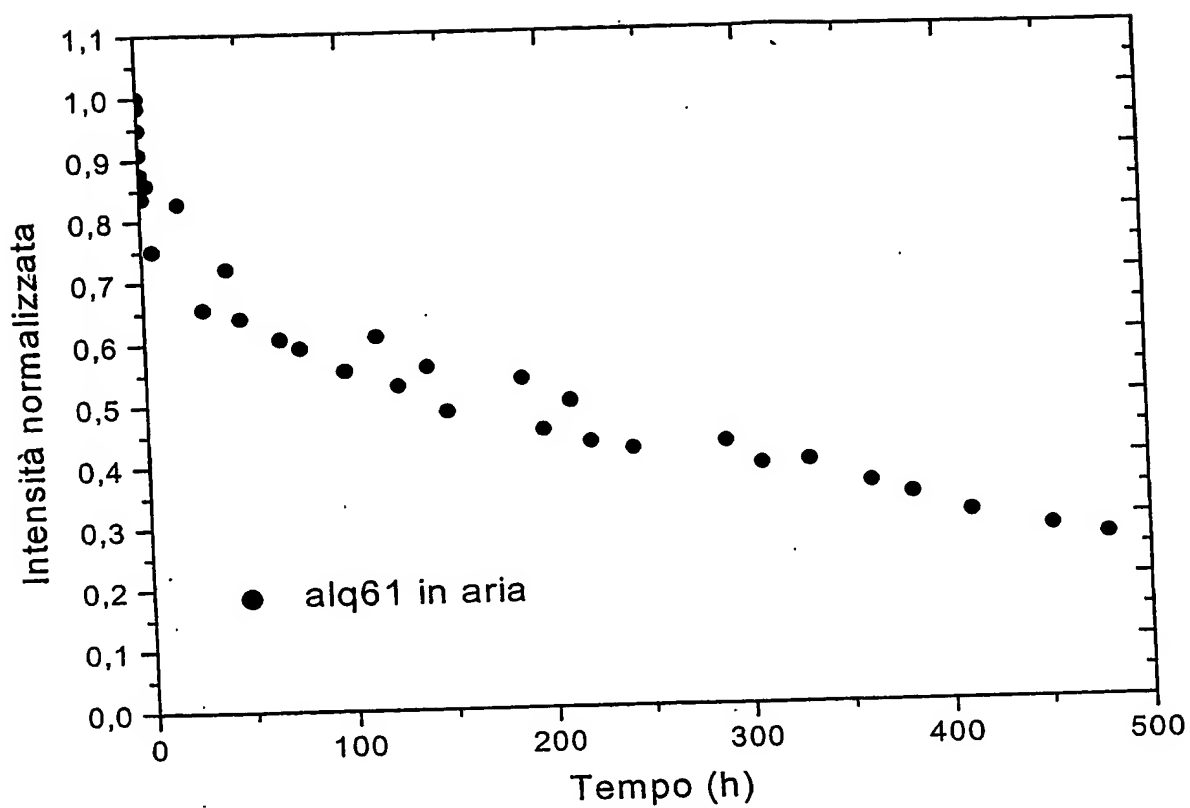


FIGURA 5

C. Germinario
Dott. Claudio Germinario
(scr. Albo n° 98984)

RM 2002 A 000513

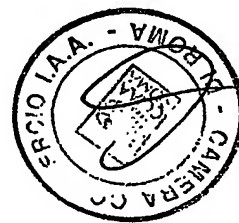
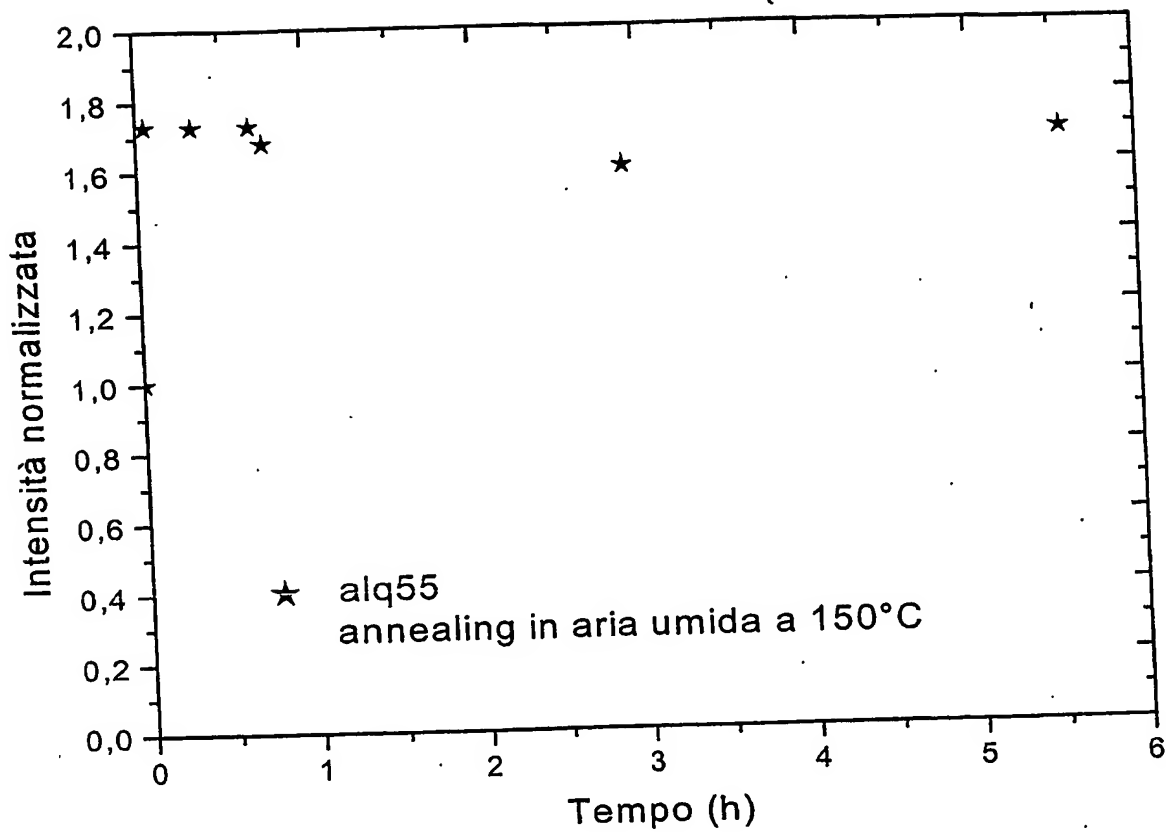


FIGURA 6

C. Germinario
Dott. Claudio Germinario
(Scr. Albo n° 989 B)

RM 2002 A 000513

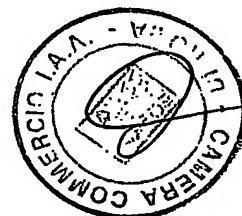
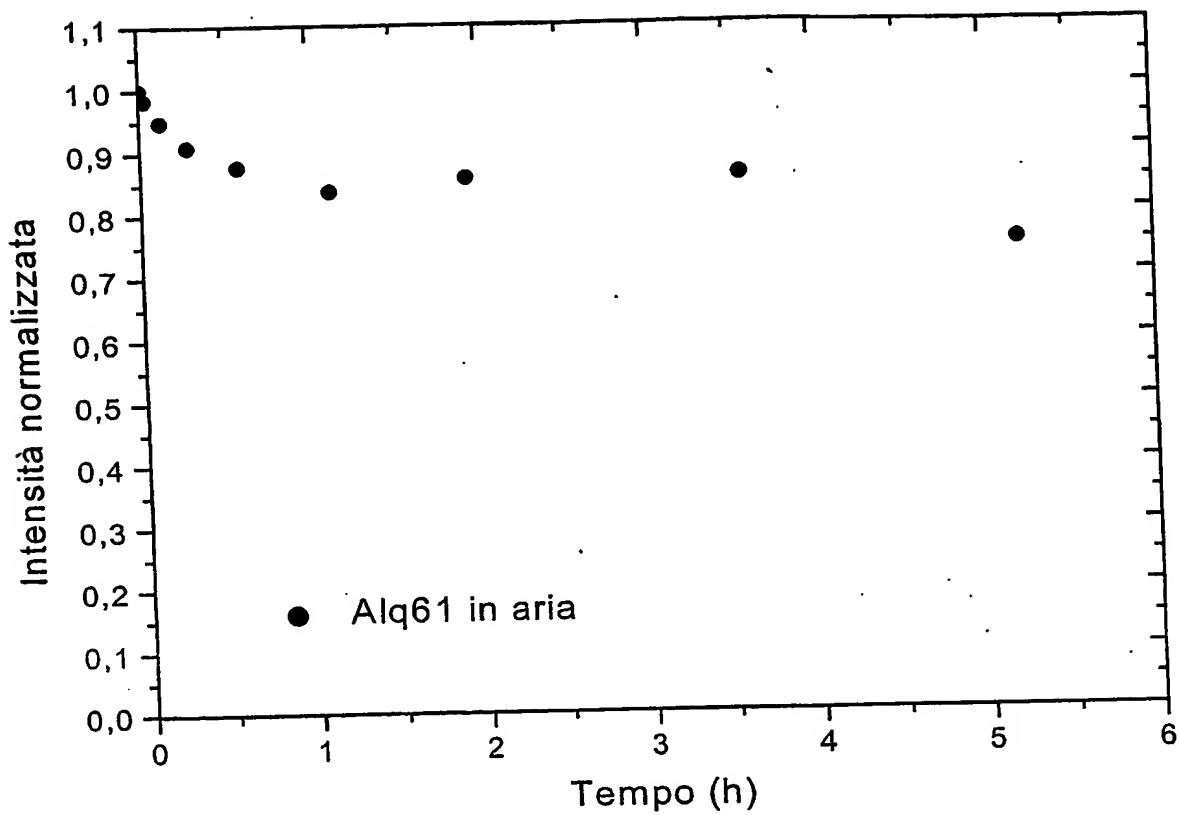


FIGURA 7

C. Germinario
Dott. Claudio Germinario
(Isr. Albo n° 989 B)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.